

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-310129

(43) 公開日 平成7年(1995)11月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 B 11/00 3/42			C 2 2 B 11/ 04 3/ 00	M
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-99413

(22) 出願日 平成6年(1994)5月13日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 高橋 信夫

愛媛県 新居浜市 星越町 19-1

(72) 発明者 浅野 聡

愛媛県 新居浜市 王子町 3-631

(72) 発明者 工藤 敬司

愛媛県 新居浜市 萩生 1097-1

(54) 【発明の名称】 白金族元素の回収法

(57) 【要約】

【目的】 化学的に安定な一種類のイオン交換樹脂を用いてロジウム、パラジウム、白金などの白金族元素をいずれもほぼ製品化可能な純度まで精製回収する技術の提供を目的とする。

【構成】 白金族元素を含む溶液と水酸基を持たない第4アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂とを接触させ、濃度が6モル／リットル以上の塩酸溶液を用いロジウムを溶離し、ヒドラジニウム塩、亜硫酸などの還元剤を含み塩酸溶液が3～6モル／リットルの塩酸溶液を用いてパラジウムを溶離し、チオ尿素溶液あるいはEDTAを始めとするアミノポリ酸類のアンモニウム塩を含みpH9前後のアンモニア性溶液を用いて白金を溶離する。

【効果】 ロジウム、パラジウム、白金などの白金族元素を効率よく分離、回収することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ロジウムと他の白金族元素とを含む溶液の塩素イオン濃度を6モル／リットル以上とし、この溶液と第4アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂とを接触させ、ロジウムを除く白金族元素を該陰イオン交換樹脂に吸着させ、ロジウムを回収するものであり、溶液と前記陰イオン交換樹脂との接触時の温度を40～70℃とすることを特徴とする白金族元素の回収方法。

【請求項2】 バラジウムを含む溶液と第4アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂とを接触させ、バラジウムを該陰イオン交換樹脂に吸着させ、ヒドラジニウム塩、亜硫酸などの還元剤を含む塩酸濃度が3～6モル／リットルの塩酸溶液を用いてバラジウムを該陰イオン交換樹脂より溶離させるものであり、バラジウムを含む溶液と前記陰イオン交換樹脂との接触時の温度を40～70℃とし、バラジウムの溶離時の温度を30℃以下とすることを特徴とする白金族元素の回収法。

【請求項3】 白金を含む溶液と水酸基を持たない第4アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂とを接触させ、白金を該陰イオン交換樹脂に吸着させ、チオ尿素溶液あるいは、EDTAを始めとするアミノポリ酸類のアンモニウム塩を含みpH9前後のアンモニア性溶液を用いて白金を該陰イオン交換樹脂より溶離させるものであり、白金を含む溶液と前記陰イオン交換樹脂との接触時の温度を40～70℃とし、白金の溶離時の温度を60℃以下とすることを特徴とする白金族元素の回収法。

【請求項4】 ロジウム、バラジウム、白金などの白金族元素を含む溶液を、陰イオン交換樹脂と接触させ、その後ロジウム、バラジウム、白金と各白金族元素を順次溶離して回収する方法において、陰イオン交換樹脂として水酸基を持たない第4アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂を用い、ロジウムの溶離液として濃度が6モル／リットル以上の塩酸溶液を用い、バラジウムの溶離液としてヒドラジニウム塩、亜硫酸などの還元剤を含む塩酸濃度が3～6モル／リットルの塩酸溶液を用い、白金の溶離液としてチオ尿素溶液あるいはEDTAを始めとするアミノポリ酸類のアンモニウム塩を含みpH9前後のアンモニア性溶液を用いるものであり、白金族元素イオンの吸着時とロジウムの溶離時の温度を40～70℃とし、バラジウムの溶離時の温度を30℃以下とし、白金の溶離時の温度を60℃以下とすることを特徴とする白金族の回収法。

【請求項5】 白金族元素を含む溶液の塩素イオン濃度を6モル／リットル以上とし、ロジウムを除く白金族元素を陰イオン交換樹脂に吸着し、次いでバラジウムと白金とを順次溶離して回収する方法において、陰イオン交換樹脂として水酸基を持たない第4アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂を用い、バラジウムの溶離液としてヒドラジニウム塩、亜硫酸などの還元剤を含む塩酸濃度が3～6モル／リットルの塩酸溶液を用い、白金の溶離液

としてチオ尿素溶液あるいはEDTAを始めとするアミノポリ酸類のアンモニウム塩を含みpH9前後のアンモニア性溶液を用いるものであり、白金族元素イオンの吸着時の温度を40～70℃とし、バラジウムの溶離時の温度を30℃以下とし、白金の溶離時の温度を60℃以下とすることを特徴とする白金族の回収方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、銅、ニッケル製錬工程や白金鉱石、廃触媒から得られる白金族混合物から個々の白金族元素を分離する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来工業的に白金族の相互分離を行う場合は、白金族錯塩の溶解度差を利用した分別結晶法、あるいは溶媒抽出法による粗分離と分別結晶法による精製とを組み合わせた方法が主に用いられている。しかしながら、分別結晶法では人手に頼る作業が多く、かつ、収率が低いという問題点があり、他方、溶媒抽出法では、分離する元素ごとに溶媒の種類を変える必要があるため、設備的にも操作的にも複雑で、かつ抽出剤の多くが危険物であるという問題があった。これに対してイオン交換法では、危険性のない種類のイオン交換樹脂により連続的に相互分離可能であるにもかかわらず、下記のような理由から現在では粗精製段階で補助的に使用されているに過ぎない。

【0003】まず、第一の理由としては、相互分離性が不完全であったことが上げられる。特開平4-18053あるいは特開平3-158426に示されているように白金族2種類相互の粗分離、あるいは2種類の内1種類の精製を目的とする場合には、イオン交換法は効果的であるが、2種類以上の白金族をいずれも製品化可能な99.9%以上の品位まで分離精製することは困難であった。これは、白金族の化学的性質が互いに類似していることに加え、種々の原子価、錯イオンを形成しやすいため、一つの元素が同一の樹脂に対しても多様な反応性を示すためである。

【0004】第二の理由としては、白金族の樹脂への残留性が高いことが上げられる。白金族は通常陰イオンとして存在しているため、陰イオン交換樹脂、あるいは、キレート樹脂によって吸着されるが、強力な錯形成剤を使用しても残留している白金族を完全に除去することは難しく、これにより収率が低下するばかりでなく、樹脂を2回以上繰り返し使用すると、特定の白金族の溶離時に樹脂中に残存している白金族が微量溶離して白金族品位を下げるという問題があった。特定のキレート樹脂の中には白金族の残存率が低いとされるものも知られているが、いずれも不安定であり、例えば特開平1-111826において白金族の溶離率が高いとされるピリジン系のキレート樹脂でも常温で長期保管したものを使用して白金族を吸着させると、樹脂量の150倍以上の最適

な溶離液で溶離液を行っても、ロジウム、白金、パラジウムのいずれも10~20%程度しか溶離できなくなってしまう。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記イオン交換法特有の諸問題を解決し、化学的に安定な種類のイオン交換樹脂を用いてロジウム、パラジウム、白金のうち2種類以上の白金族をいずれもほぼ製品化可能な純度まで精製し、かつ、各元素を溶離後は、樹脂中に白金族を残存させず、高い収率で各元素を回収すると共に、樹脂を繰り返し使用可能とする方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ロジウム、パラジウム、白金などの白金族元素を含む溶液を、陰イオン交換樹脂と接触させ、その後各白金元素を順次溶離して各白金元素を回収する方法において、白金族元素を含む溶液の塩素イオン濃度を6モル/リットル未満とし、陰イオン交換樹脂として水酸基を持たない第4アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂を用い、ロジウムの溶離液として濃度が6モル/リットル以上の塩酸溶液を用い、パラジウムの溶離液としてヒドラジニウム塩、亜硫酸などの還元剤を含む塩酸濃度が3~6モル/リットルの塩酸溶液を用い、白金の溶離液としてEDTAを始めとするアミノポリ酸類のアンモニウム塩やチオ尿素を含むpH9前後のアンモニア性溶液を用いるものであり、好ましくは白金族元素イオンの吸着時とロジウムの溶離時の温度を40~70℃とし、パラジウムの溶離時の温度を30℃以下とし、白金の溶離時の温度を60℃以下とするものである。

【0007】なお、本発明の適用に際しては、溶離はロジウム、パラジウム、白金の順に行うか、これらの白金族元素のいずれかを含まない場合には当該白金族元素の溶離工程は除外されることは言うまでもない。

【0008】また、白金族元素を含む溶液の塩素イオンを6モル/リットル以上とし、ロジウムのみを陰イオン交換樹脂に吸着させず、他の白金族イオンを吸着させ分離することも本発明の範中である。

【0009】上記課題を解決する本発明の方法は、ロジウムを対象とするときは、ロジウムと他の白金族元素とを含む溶液の塩素イオン濃度を6モル/リットル以上とし、この溶液と第4アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂とを接触させ、ロジウムを除く白金族元素を該陰イオン交換樹脂に吸着させ、ロジウムを回収するものであり、溶液と前記陰イオン交換樹脂との接触時の温度を40~70℃とするものである。

【0010】そして、パラジウムを対象とするときは、パラジウムを含む溶液と第4アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂とを接触させ、パラジウムを該陰イオン交換樹脂に吸着させ、ヒドラジニウム塩、亜硫酸などの還元剤

を含み塩酸濃度が3~6モル/リットルの塩酸溶液を用いてパラジウムを該陰イオン交換樹脂より溶離させるものであり、パラジウムを含む溶液と前記陰イオン交換樹脂との接触時の温度を40~70℃とし、パラジウムの溶離時の温度を30℃以下とするものである。

【0011】そして白金を対象とするときは、白金を含む溶液と水酸基を持たない第4アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂とを接触させ、白金を該陰イオン交換樹脂に吸着させ、チオ尿素溶液あるいは、EDTAを始めとするアミノポリ酸類のアンモニウム塩を含みpH9前後のアンモニア性溶液を用いて白金を該陰イオン交換樹脂より溶離させるものであり、白金を含む溶液と前記陰イオン交換樹脂との接触時の温度を40~70℃とし、白金の溶離時の温度を60℃以下とするものである。

【0012】そして、ロジウム、パラジウム、白金などの白金族元素を含む溶液よりそれぞれを分別回収するに際しては、白金族元素を含む溶液を水酸基を持たない第4アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂を用い、ロジウムの溶離液として濃度が6モル/リットル以上の塩酸溶液を用い、パラジウムの溶離液としてヒドラジニウム塩、亜硫酸などの還元剤を含む塩酸濃度が3~6モル/リットルの塩酸溶液を用い、白金の溶離液としてチオ尿素溶液あるいはEDTAを始めとするアミノポリ酸類のアンモニウム塩を含みpH9前後のアンモニア性溶液を用いるものであり、白金族元素イオンの吸着時とロジウムの溶離時の温度を40~70℃とし、パラジウムの溶離時の温度を30℃以下とし、白金の溶離時の温度を60℃以下とし、あるいは白金族元素を含む溶液の塩素イオン濃度を6モル/リットル以上とし、ロジウムを除く白金族元素を陰イオン交換樹脂に吸着し、次いでパラジウムと白金とを前記と同様にして順次溶離して回収するものである。

【0013】

【作用】白金族元素イオンはイオン交換樹脂中の1~3級アミンとは溶離しにくいキレートを形成するが第4アンモニウム塩とはキレートを生成しないという性質がある。これを利用すれば白金族の樹脂への残留は防止出来る。白金族元素の内、ロジウムについては第4アンモニウムイオンと塩を形成しにくい錯体に変換させることにより樹脂に吸着させず流出させることが可能である。そして、パラジウムは、その樹脂に吸着した錯陰イオンが塩化物イオンと置換され、特にパラジウムの原子価が4価で吸着している場合には還元剤により吸着力の弱い2価の錯塩に変化させれば溶離は容易である。そして、白金は強力な錯形成剤を用いなければ溶離は困難である。本発明は白金族元素のこれらの性質を利用したものである。

【0014】つきに各工程毎に詳細に説明する。

【0015】(1) 樹脂への吸着

a. 樹脂の選定

前記したように、白金族は種々の陰イオンと陰イオン錯体を形成しやすく、特に最も一般的に使用される塩化物溶液中ではクロロ錯体を形成しているため、陰イオン交換基を持つ樹脂であればどのような樹脂でも吸着することができる。

【0016】問題となるのはむしろ溶離性であり、通常市販されているアミン系の陰イオン交換樹脂の場合、アミンと白金族のクロロ錯体とからなる塩の安定性は、アミンの級数が上がるほど高くなるとされているが、実際カラムにより白金族を溶離する場合は、この差はあまり大きな問題にならず、むしろ副反応であるキレート生成反応が溶離を妨害する大きな原因の一つになっている。従って、いかにこのキレートの生成を防止するかが白金族の完全溶離の鍵となる。

【0017】1～3級アミンは基本的にキレートを形成しうる孤立電子対を持っているため原理的に完全なキレート生成防止は困難である。本発明において第4アンモニウム塩型樹脂を使用するのはこの理由からである。

【0018】なお、用いる第4アンモニウム塩型樹脂の官能基の一部が1～3級アミンになっている場合、ベンゼンスルホン酸アルキル、あるいは、アルキルベンゼンスルホン酸アルキルなどのアルキル化剤を作用させ、これらの1～3級アミンを4級化すれば良い。

【0019】また、第4アンモニウム塩型樹脂としてはI型とII型の樹脂が市販されている。白金を含む系では、II型の樹脂は水酸基を持つため繰り返し使用により白金と酸化還元反応を起こし白金が金属単体として樹脂中に残存するようになるため、水酸基を持たないI型の樹脂の方が適している。

【0020】他の樹脂に対して望まれる特性としては多孔性が高いことが上げられる。樹脂の吸着溶離反応は、樹脂内部への拡散が律速とされるため、樹脂の多孔度が高くなるほど溶離速度が増し、シャープに相互分離しやすくなる。

#### 【0021】b. 吸着

液中にロジウムを含む場合、樹脂と白金族元素を含む溶液とを接触させる前にまず塩素イオン濃度を6モル／リットル以上に調整することが望ましい。これは、液中のロジウムイオンをヘキサクロロロジウム(III)酸イオン $[RhCl_6]^{3-}$ に変換させる為である。三塩基酸型陰イオンである $[RhCl_6]^{3-}$ は樹脂中の第4アンモニウムイオンと塩を形成する場合、一つの陰イオンが3つの官能基と同時に反応する必要があり、その結果3つの嵩高い第4アンモニウムイオンどうしの反発が生じるため安定な塩を形成することができなくなる。従って、ロジウムが十分吸着されないという現象が起きる。

【0022】よって、白金族イオンを含む溶液の塩素イオン濃度を6モル／リットル以上とし、ロジウムを吸着させず、他の白金族元素を樹脂に吸着させて各元素を分離回収することも可能である。パラジウムや白金は、そ

のクロロ錯体が価数を問わず二塩基酸型の陰イオンを形成し、 $[RhCl_6]^{3-}$ よりも第4アンモニウム塩とはるかに安定な錯塩を形成し塩酸では溶離できないからである。

【0023】全白金族の吸着工程は温度が高いほど反応速度が速くなり、吸着帯の幅が狭くなるので、樹脂および配管の耐熱性なども考慮し、40～70℃程度に加温することが好ましい。

#### 【0024】(2) ロジウムの溶離

部分的に吸着されたロジウムを溶離するために、溶離液として6モル／リットルの塩酸溶液を用いる。これにより容易にロジウムを溶離できる。この場合、塩素イオン濃度が高いほうが溶離は迅速に行われる。

【0025】ロジウムの溶離の終点は赤桃色のイオンが溶出しなくなることにより判断できるが、完全に溶離できたことを確認しないとパラジウムの溶離液を汚染するため、吸光光度計などで1mg／リットル未満まで溶離できたことを確認する必要がある。

【0026】ロジウムの溶離工程は温度が高いほど反応速度が速くなるため、樹脂および配管の耐熱性なども考慮し、40～70℃程度に加温する。そうすれば迅速に溶離が完了する。

#### 【0027】(3) パラジウムの溶離

パラジウムが存在する場合は、ロジウムの溶離の後にパラジウムの溶離を行う。白金族は通常酸化浸出により浸出されるため、パラジウムの一部は4価の錯陰イオン

$[PdCl_6]^{4-}$ の形態で吸着される場合が多い。この4価の錯陰イオンは2価の錯陰イオンに還元することにより容易に溶離することができる。これは錯陰イオンの中心イオンの価数が低いほど錯イオン酸の酸解離定数が低くなり、第4アンモニウム塩と安定な塩を形成しにくくなるためである。

【0028】使用する還元剤としては、過度に還元反応が進みすぎないように還元力が弱くかつ常温でも反応が進行しやすいように活性化エネルギーの低い化合物が適しており、例えば工業的に入手容易な化合物として、ヒドラジニウム塩、亜硫酸があげられる。

【0029】還元剤と併用する酸としては、還元によって生成した錯陰イオンである $[PdCl_6]^{4-}$ と選択的に陰イオン交換するという点で塩酸が最も適している。いずれの還元剤の還元力もpH依存性があるため、塩酸で酸濃度を調整することにより溶離速度を自由に変わることができる。しかし、塩酸濃度が高いと還元剤の溶解度が低下し、また塩酸濃度が低すぎると4価の白金イオンが還元溶離したり、パラジウムイオンが金属まで還元されるおそれがある。このため、塩酸濃度は3～6モル／リットルとすることが最も好ましい。なお、還元剤濃度については高い程よいが、酸濃度ほど溶離速度に影響を与えない。

【0030】また、全白金族吸着工程やロジウム溶離工

程と異なり、ここでは温度が高いと塩酸が希薄な場合と同様の副反応が起こる。選択的にパラジウムの溶離のみを進行させるには30℃以下の温度に保つことが望ましい。

【0031】パラジウム溶離の終点も溶離液の色が濃厚であるため肉眼では確認できるが補助的に吸光分析を行うとより高精度の確認ができる。

#### 【0032】(4) 白金の溶離

白金の溶離はパラジウムの還元溶離と全く同様の反応機構で、より溶離条件を強くすることにより達成可能である。しかし、白金の錯陰イオンは白金族のなかでも特に陰イオン交換樹脂に強く吸着するため、完全に溶離するためにはかなり還元条件を強化する必要がある、白金の一部が金属まで還元されるおそれが生じてくる。従ってこの工程では、他に白金族は存在しないのであるから、強力な錯形成剤により溶離することが最も望ましい。

【0033】白金族と安定な錯形成をする錯化剤は数多く知られているが、生成する錯イオンが樹脂へ吸着しにくく、かつ工業的に入手容易な化合物としてはチオ尿素およびEDTAなどのアミノポリ酸類が適しており、特に繰り返し回収して反復使用できるという点では、アミノポリ酸が、すべての白金族を完全に溶離可能であるという点ではチオ尿素が優れている。

【0034】アミノポリ酸の錯形成能力はpH依存性があり、分子中の解離可能な水素がすべて解離しうるような高いpHで最も強い錯形成能力を示すが、溶離剤として使用する場合、液のpHが始めは高くてもイオン交換樹脂に吸着している酸と反応するとpHが下がり、錯形成力が低下するばかりか溶離中に結晶析出するようになる。そのために、あらかじめアミノポリ酸に過剰のアルカリを添加して溶離終了までpHを高く保とうとすると、第四アンモニウム塩型樹脂は高pHで一部分解されやすいためやはり好ましくない。この問題は、アミノポリ酸をあらかじめアンモニウム塩とし、これをアンモニア水でpH9程度に調整した溶液を使用することにより解決される。この方法であれば、実質的にはアンモニアを高濃度含む液でもアンモニウムイオンにより電離が抑制されるため、溶離終了までpH9程度に保たれるためである。

【0035】白金の溶離工程では選択性は必要ないため温度が高いほうが溶離速度が速くなるが、アルカリ性では高温で樹脂が分解しやすいため、温度は最高でも60℃程度に抑えるべきである。また、白金溶離の終点確認は、チオ尿素錯体も白金錯体もあり色が濃くないため直接肉眼による判定は難しいが、吸光分析試薬で発色させることにより容易に肉眼で判定することが可能である。

【0036】なお、各工程とも溶離液通過直後に濃厚な溶離液が得られ、その後急激に濃度が低下し、mg/lオーダーの白金族を含む液がしばらく溶出する。この後半に溶出した希薄液は保管し、次の溶離に使用すれば溶

離液量は1/4ほどに低減することができる。

【0037】一連の溶離工程で得られた白金族は、還元して金属粉として容易に回収できる。ロジウムは還元剤を加えることにより、また、パラジウムは既に還元剤を含むためpHを上げるだけで金属まで定量的に還元できる。白金は強く錯形成しているため、溶離液としてアミノポリ酸を用いた場合は一度pHを1~2まで下げて遊離のアミノポリ酸を分離し、その後還元を行うとより迅速に還元回収可能である。

#### 【0038】

【実施例】次に本発明の実施例について述べる。

【0039】(実施例1) 直径11mmのガラスカラムに第四アンモニウムI型ハイポラス樹脂であるDIAION HPA25(三菱化成製)40mlを充填し、40mlの6N HClを通液後カラムの温度を56℃に昇温した。その温度を維持したまま、Rh:1.61, Pd55.2, Pt:9.36(g/l)を含む6N HCl溶液7.5mlを通過させ、次いで6N HClを通過させた。

20 【0040】6N HClの通過液量が224mlに達した時点における溶離液中のロジウム濃度が1mg/リットルになったので、全溶離液を混合し、分析したところロジウム濃度は42mg/lで全ロジウムの89.0%が溶離し、回収できたことが解った。また、パラジウム、白金はいずれも検出されず、検出限界の1mg/リットル未満であることが解った。

30 【0041】次に、全溶離液をNaOHにてpH12に調整し、全溶離液の0.7%相当のN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>Oを添加し、80℃に昇温し、1時間その温度で攪拌した。その結果、ロジウムはメタル粉として析出した。メタル粉を固液分離し、乾燥し、分析したところロジウム品位は99.96%であった。

40 【0042】次にカラムの加温をやめ、濃度4.5規定の塩酸40ミリリットルを通液し、カラム内温度を19℃まで下げ、その温度で二塩化ヒドラジニウムを4.1%の割合で含む4.5規定の塩酸溶液を通過させた。通過液量が1284mlに達した時点で、溶離液中のパラジウム濃度が検出限界の1mg/リットル未満となった。このときまでの溶離液を混合し、そのパラジウム濃度を測定したところ271mg/リットルであり、全パラジウムの99.91%が溶離していた。また、ロジウム、白金はいずれも検出されず、検出限界の1mg/リットル未満であることが解った。

50 【0043】次に全溶離液をNH<sub>3</sub>水にてpH9に調整し、1時間常温で攪拌しパラジウムをメタル粉として析出させた。得られたメタル粉を固液分離し、乾燥し、分析したところパラジウム品位は99.98%であった。次に、カラムを60℃の4.5N HClおよび温水をそれぞれ40mlずつ通液し、カラム内を54℃まで昇温した。そして、NH<sub>3</sub>水にてpH9に調整した55℃の

5% EDTA遊離酸溶液を通過した。通過液量が1152mlに達した時点で、溶離液中の白金濃度が検出限界の1mg/リットル未満となった。このときまでに得られた溶離液を混合し、その白金濃度を測定したところ48mg/リットルであり、全白金の89.6%が溶離していた。ロジウム、パラジウムはいずれも検出されず、検出限界の1mg/リットル未満であることが解った。

【0044】次に溶離液のpHを塩酸を用いて1.5とし、生成したEDTA遊離酸結晶を分離後、濾液の0.7%相当の $N_2H_4 \cdot H_2O$ を添加し、NaOHにてpH13に調整し、80℃に昇温し、80℃で1時間攪拌した。生成した白金粉を乾燥し、固体を分析したところ白金品位は99.1%であった。

【0045】なお、白金族の溶離終了後に樹脂を分析したところ、吸着させた全ロジウムの11.0%が、また全パラジウムの0.09%が、さらに全白金の10.4%が樹脂に残存していたことが解った。

【0046】(実施例2) 実施例1に用いた陰イオン交換樹脂DIAION HPA25 70gを2NNaOH200ml中に懸濁し、10分間攪拌後、ろ過し、エタノール50mlにて洗浄後、200mlのベンジルアルコール中に懸濁した。これにメチル化剤であるポートルエンスルホン酸25gとアルカリとして水酸化テトラメチルアンモニウム10%メタノール溶液10mlを加え常温にて24時間攪拌した。懸濁液はろ過し、エタノール50mlにて洗浄後さらに6規定の塩酸にて洗浄した。このメチル化処理を行った樹脂40mlにより、実施例-1と同じ原液を用い、同様の試験を実施した。

【0047】ロジウム溶離工程では6NHClが72ml通過の時点で溶離液中のロジウム濃度が検出限界以下となり、これまでの溶離液を混合し、ロジウム濃度を求め計算した結果、全ロジウムの99.6%以上が溶離していた。溶離液中の他の白金族はいずれも検出限界以下であった。また、還元により回収したロジウム粉の品位は、99.94%であった。

【0048】パラジウム溶離工程では、二塩化ヒドラジニウムのHCl溶液1062ml通過の時点で溶離液中のパラジウム濃度は検出限界以下となり、これまでの溶離液を混合し、パラジウム濃度を求め計算した結果、全パラジウムの99.99%が溶離していた。溶離液中の他の白金族はいずれも検出限界以下であった。また、還元により回収したパラジウム粉の品位は、99.98%であった。

【0049】白金溶離工程では、樹脂を保護するため温度を実施例-1より低い45℃に下げてEDTAのNH<sub>3</sub>水溶液を通過させた。1584ml通過の時点で溶離液中の白金濃度は検出限界以下となり、これまでの溶離液を混合し、白金濃度を求め計算した結果、全白金の95.0%が溶離していた。溶離液中の他の白金族はいずれも検出限界以下であった。

【0050】白金のみが、樹脂中へ残留していることが解ったため、27℃の5%チオ尿素水溶液を300ml通過した後、樹脂を分析したところ、白金の残留は全白金量の0.07%未満であった。チオ尿素中の白金族溶液は、王水にて酸化分解後、EDTAを分離したEDTA溶離液と合わせ、ヒドラジン還元を行った。得られた白金粉の品位は99.90%であった。

【0051】以上の結果より、市販の樹脂中の1~3級アミンをメチル化により第4アンモニウム塩に変換すると、白金族の残留が低減し、同じ温度で溶離したロジウム、パラジウムの場合を比較すると溶離液量も減少しており、さらに、パラジウム、ロジウムが完全に溶離されることにより最後に溶離する白金の品位も上昇することがわかる。

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、ロジウム、パラジウム、白金のうち2種類以上を含む混合物からそれぞれの元素を効率よく分離、回収することができ、工業的意味は大きい。